

УДК 620.181:669.017.53:669.094.3

ФАЗОВИЙ СКЛАД ОКАЛИНИ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ $\text{AlCrFeCo}_3\text{NiCu}$ **Карпець М. В.¹, д. ф–м. н., проф., Рокицька О. А.¹ н.с., Хомко Т.В.¹, Гумен М.В.², Якубів М.І.²**¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України²Національний технічний університет України «КПІ», Інженерно – фізичний факультет, кафедра МТОE-mail: olenka2403@ukr.net

В роботі досліджено фазовий склад високоентропійного сплаву $\text{AlCrFeCo}_3\text{NiCu}$ в литому стані та після високотемпературного окиснення при 900 °С. Методом рентгеноструктурного аналізу визначено зміну фазового складу сплаву в залежності від тривалості відпалу. Встановлено, що під час тривалої високотемпературної витримки (50 год) в сплаві відбувається перетворення твердого розчину з ГЦК кристалічною структурою на два тверді розчини, що теж мають ГЦК структуру (ГЦК1 та ГЦК2) та фазу з ОЦК кристалічною ґраткою. На поверхні сплаву протягом 10 годин витримки формується тонка бездефектна окалина з оксиду алюмінію Al_2O_3 . Після 25 годин спостерігається формування складної гетерофазної окалини, яка окрім Al_2O_3 містить складний оксиду FeMeO_3 та два оксиди типу Me_3O_4 з кубічною та тетрагональною ґраткою. Проведений дифрактометричний аналіз зразків після тривалої витримки протягом 50 годин показав, що в окаліні, фіксується лише оксид алюмінію Al_2O_3 та шпінель CoAl_2O_4 .

Вступ

Високоентропійні сплави (ВЕСи), як правило, в своєму складі містять від 5 до 10 елементів в еквіатомному співвідношенні. При цьому значення ентропії змішування таких сплавів становить $S_{\text{mix}} = 13\text{--}19$ Дж / моль К.

Наявність в складі сплавів різнорідних атомів з різною електронною будовою, розмірами та термодинамічними властивостями призводить до суттєвого викривлення кристалічної ґратки твердого розчину заміщення. Тому знання кристалоструктурних перетворень в таких сплавах відіграє значну роль для їх майбутнього застосування, а інформація про зміну їх фазового складу за високих температур дозволяє оптимізувати режими подальшої експлуатації виробів на їх основі.

Метою даної роботи є дослідження структурних перетворень високоентропійного сплаву $\text{AlCrFeCo}_3\text{NiCu}$ під час тривалого високотемпературного відпалу в середовищі спокійного повітря.

Методика експерименту

Багатокомпонентний високоентропійний сплав системи $\text{AlCrFeCo}_3\text{NiCu}$ було отримано в аргонно-дуговій печі МІФІ-9 з використанням невитратного вольфрамового електроду переплавом високочистої шихти масою 50 г на мідній водоохолоджуваній подині в атмосфері високочистого аргону. Відпалення зразків було проведено в камерній печі опору при температурі 900 °С протягом 50 годин. Фазовий склад окалини та матричного сплаву у вихідному та відпаленому станах досліджували на дифрактометрі ДРОН УМ-1 в монохроматичному CuK_α випромінюванні. В якості монохроматора використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Зйомку проводили в кутовому інтервалі $2\theta = 18 - 88^\circ$ з кроком сканування $0,05^\circ$ та часом експозиції в точці 2 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту проводили з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів PowderCell 2.4. Мікротвердість сплаву визначали за допомогою приладу ПМТ-3 при навантаженні 100 г.

Результати досліджень

За даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що сплав у вихідному стані є однофазним твердим розчином, який має ГЦК кристалічну структуру з параметром ґратки

$a=0,3597\text{нм}$ (рис.1, а). Мікроструктуру литого сплаву $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$ наведено на рис.2,а. В сплаві спостерігається незначна міждендритна ліквація, оскільки під час кристалізації матричного ГЦК твердого розчину елементи, що мають нижчу температуру плавлення, відтісняються у міждендритний простір.

Після витримки протягом 10 годин на поверхні сплаву $\text{AlCrFeCo}_3\text{NiCu}$ починає формуватись тонка однофазна оксидна плівка, що містить оксид алюмінію Al_2O_3 (рис.1,б) . При цьому в матричному сплаві спостерігається зміна фазового складу – окрім ГЦК1 твердого розчину в кількості 79 % мас. також спостерігається формування в сплаві незначної кількості (4 %мас.) ГЦК2 твердого розчину, збагаченого міддю (таб.1).

Подальша витримка протягом 25 годин при температурі 900°C сприяє формуванню на поверхні сплаву складної багатофазної оксидної плівки. При цьому кількість оксиду алюмінію Al_2O_3 зменшується з 17 мас% до 9% мас, що свідчить про руйнування тонкого захисного шару з Al_2O_3 . Окрім оксиду алюмінію, в окалині присутні складний оксид FeMeO_3 та два оксиди типу Me_3O_4 з кубічною та тетрагональною ґраткою (рис. 1, в). Причому їх кількість є близькою і становить 19% мас. для FeMeO_3 та 18 і 23 % мас для $\text{Me}_3\text{O}_{4\text{cub}}$ та $\text{Me}_3\text{O}_{4\text{tet}}$ відповідно. Це, в свою чергу, призводить до розтріскування та часткового сколу окалини, оскільки в ній формуються оксиди, що мають різні значення КТР.

Проведений дифрактометричний аналіз зразків після тривалої витримки протягом 50 годин показав (рис.1, г), що окалина вже містить лише дві оксидні фази - оксид алюмінію Al_2O_3 (9%мас) та шпінель CoAl_2O_4 (20 мас%). Але оскільки оксидна плівка є тонкою (~10 мкм), а ефективна глибина проникнення рентгенівських променів складає 10-15 мкм, то на дифрактограмі також фіксується відбиття ГЦК1 та ГЦК2 твердих розчинів

Для уточнення зміни структури та фазового складу матриці сплаву $\text{AlCrFeCo}_3\text{NiCu}$ після тривалого високотемпературного відпалювання, були проведені додаткові дифрактометричні дослідження торцевих поверхонь після повного зішліфовування оксидних шарів (-50 мкм). Як бачимо (таб.1), у порівнянні з вихідним литим станом, у відпаленому стані фазовий склад сплаву кардинально змінюється – сплав містить ГЦК1 та ГЦК2 тверді розчини та сліди фази, що має ОЦК кристалічну структуру (~2% мас.).Мікроструктуру матриці сплаву після відпалу наведено на рис. 2, б.

Проведене дослідження мікротвердості сплаву в литому та відпаленому станах (табл. 1) показало, що у вихідному стані значення H_u становить 4,42 МПа. Після відпалу при 900°C тривалістю 50 годин мікротвердість сплаву різко знижується до 3,66 МПа, що пояснюється формуванням в достатній кількості ГЦК2 фази (12 мас%), яка є значно збагаченою Cu, і відповідно, має високі характеристики пластичності.

Таблиця 1

Фазовий склад, параметри ґраток та мікротвердість сплаву $\text{AlCrFeCo}_3\text{NiCu}$ після окиснення при 900°C

Стан сплаву	Фазовий склад	Кількість фази, %мас	Періоди ґратки, нм		Твердість, Н _μ ГПа
			а	с	
Вихідний стан	ГЦК	100	0.3599	-	4,42
Після відпалу 10 год	ГЦК1	79	0.3580	1.3031	-
	Al ₂ O ₃	17	0.4761		
	ГЦК2	4	0.3623		
Після відпалу 25 год	ГЦК	31	0.35883	0.9359	-
	Me ₃ O ₄	18	0.84922		
	Me ₃ O ₄ -t	23	0.57931		
	FeMeO ₃ -c	19	0.94076		
	Al ₂ O ₃	9	0.47741		
Після відпалу 50 год	ГЦК1	69	0.3573	1.3016	-
	Al ₂ O ₃	9	0.4776		
	ГЦК2	2	0.3618		
	CoAl ₂ O ₄	20	0.8119		
- 50 мкм	ГЦК1	88	0,3574		3,66
	ГЦК2	12	0,3621		
	ОЦК(сліди)				

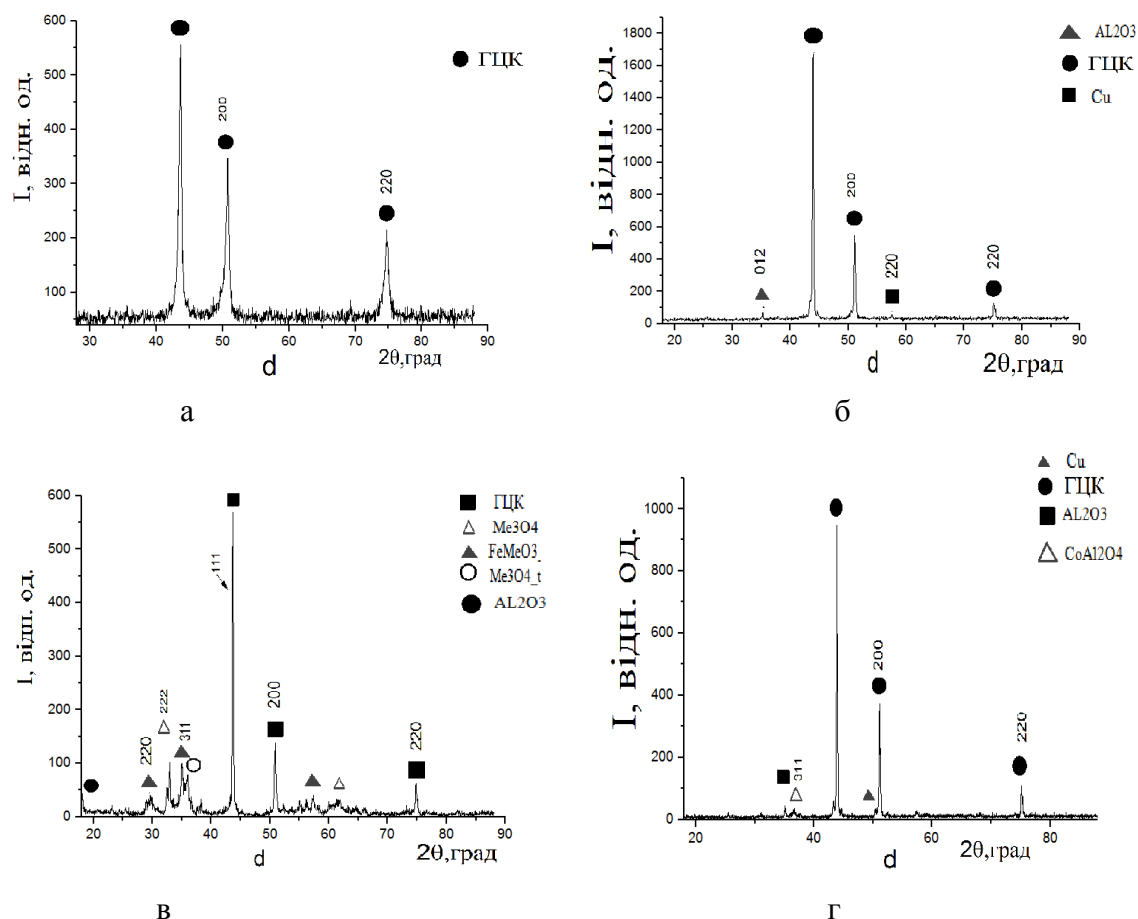


Рис. 1 Дифрактограми сплаву $\text{AlCrFeCo}_3\text{NiCu}$ у вихідному стані (а) та після відпалу при температурі 900°C тривалістю 10 год (б), 25 год (в), 50 год (г)

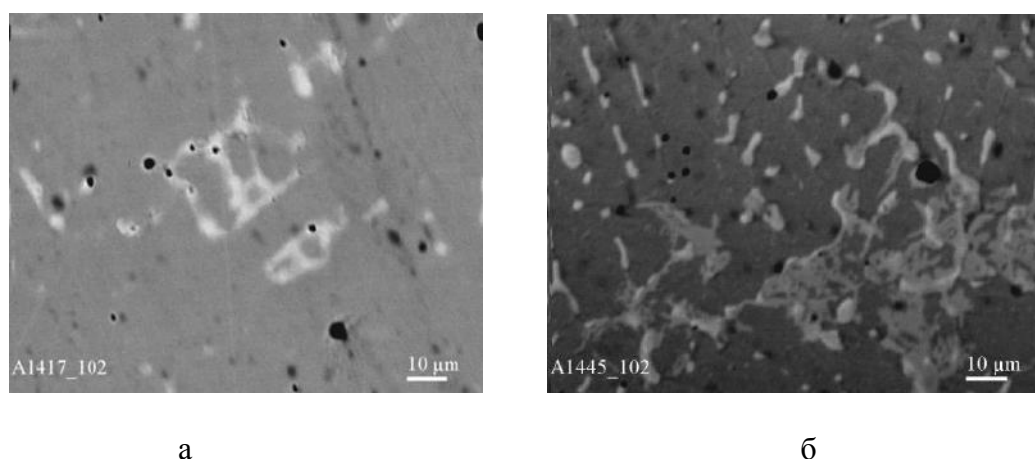


Рис. 2 РЕМ мікроструктура сплаву $\text{AlCrFeCo}_3\text{NiCu}$ у вихідному стані (а) та після відпалення при 900°C , 50 год (б)

ВИСНОВКИ

В роботі досліджено вплив тривалості високотемпературного відпалу в середовищі спокійного повітря на структурні перетворення сплаву $\text{AlCrFeCo}_3\text{NiCu}$. Встановлено, що під час тривалої витримки при температурі 900°C протягом 50 год в матричному сплаві відбувається перетворення однофазного твердого розчину з ГЦК кристалічною структурою на два тверді розчини, що теж мають ГЦК ґратку (ГЦК1 та ГЦК2) та сліди фази з ОЦК кристалічною структурою. Після відпалу спостерігається різке зниження мікротвердості сплаву з 4,42 до 3,66 ГП, оскільки в сплаві спостерігається утворення достатньої кількості ГЦК твердого розчину на основі міді, який має високі характеристики пластичності.